



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10053710 A**(43) Date of publication of application: **24 . 02 . 98**

(51) Int. Cl.

**C09B 23/00**  
**B41M 5/26**  
**C07D209/14**  
**C07D215/12**  
**C07D235/14**  
**C07D263/56**  
**C07D277/64**  
**C07D293/12**  
**G11B 7/24**

(21) Application number: **08226076**(22) Date of filing: **09 . 08 . 96**(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**(72) Inventor: **SEIRIYUU MASAYUKI**

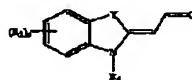
(54) **METHINE COMPOUND AND OPTICAL  
 RECORDING MEDIUM CONTAINING THE SAME**

(57) Abstract:

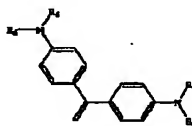
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a methine compound having high reflectivity, solubility and storage stability by reacting a specified tribasic aldehyde derivative with a 1,1-diphenylethene derivative.

**SOLUTION:** A tribasic aldehyde derivative represented by formula I is condensed with a 1,1-diphenylethene derivative represented by formula II at 0-80°C in an acidic medium comprising acetic acid and/or acetic anhydride to obtain a methine compound represented by formula III [wherein R<sub>1</sub> is an (un)substituted alkyl; R<sub>2</sub> is a halogen, a lower alkyl, an alkyloxy or phenyl, provided that the adjoining groups may be combined to each other to form an aromatic ring; n is 0-2; R<sub>3</sub> to R<sub>6</sub> are each an (un)substituted alkyl, an (un)substituted alkenyl or an (un)substituted aryl; Y is O, NR<sub>7</sub>, S, selenium, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- or -CH=CH-; R<sub>7</sub> is an (un)substituted alkyl; and X is an anion, provided it is null when R<sub>1</sub> is a sulfoalkyl].

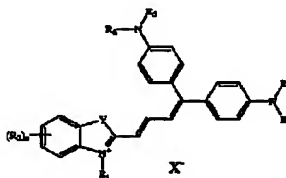
COPYRIGHT: (C)1998,JPO



I



II



III

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-53710

(43)公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 23/00			C 0 9 B 23/00	L M
B 4 1 M 5/26			C 0 7 D 209/14	
C 0 7 D 209/14			215/12	
215/12			235/14	
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-226076

(22)出願日 平成8年(1996)8月9日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 清柳 正幸

埼玉県与野市上落合1090

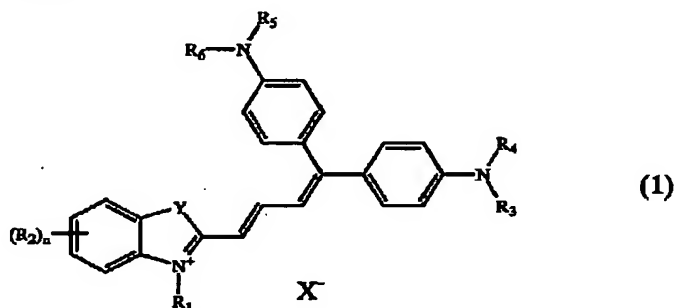
(54)【発明の名称】 メチン系化合物およびこれを含有する光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 溶剤に対する溶解性に優れ、反射率が高く、保存性の良好なメチン系化合物、および、該化合物を用いた光記録媒体を提供することにある。

【解決手段】 下記式(1)で表されるメチン系化合物、及び該化合物を用いた光記録媒体。

【化1】



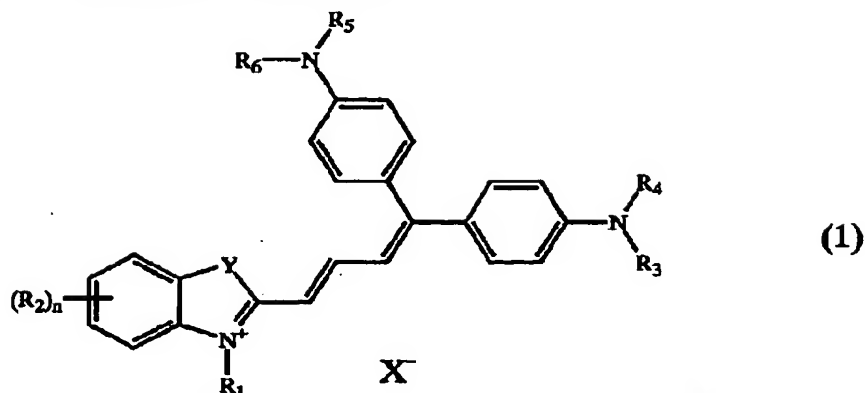
(式(1)においてR<sub>1</sub>は置換もしくは未置換のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>はハロゲン原子、低級アルキル基、アルキルオキシ基、フェニル基もしくは隣接する基が連結し、芳香環を形成してもよく、nは0~2の整数を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基を表し、更

に、R<sub>5</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>が連結して環を形成してもよい。Yは酸素原子、-NR<sub>7</sub>-、硫黄原子、セレン原子、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH=CH-を表し、R<sub>7</sub>は置換もしくは未置換のアルキル基を表し、Xはアニオンを表す(但し、R<sub>1</sub>がスルホン酸アルキル基の時はXは存在しない)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表されるメチン系化合物 \*

## \*【化1】



(式(1)においてR<sub>1</sub>は置換もしくは未置換のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>はハロゲン原子、低級アルキル基、アルキルオキシ基、フェニル基もしくは隣接する基が連結し、芳香環を形成してもよく、nは0～2の整数を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基を表し、更に、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>が連結して環を形成してもよい。Yは酸素原子、-NR<sub>7</sub>-、硫黄原子、セレン原子、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH=CH-を表し、R<sub>7</sub>は置換もしくは未置換のアルキル基を表し、Xはアニオンを表す(但し、R<sub>1</sub>がスルホン酸アルキル基の時はXは存在しない)。

【請求項2】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が同一の置換もしくは未置換のアルキル基である請求項1に記載のメチン系化合物。

【請求項3】Yが-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-である請求項1に記載のメチン系化合物。

【請求項4】R<sub>1</sub>がC1-C6の置換もしくは未置換アルキル基である請求項1に記載のメチン系化合物。

【請求項5】R<sub>2</sub>が水素原子または塩素原子であり、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>がC1-C6の置換もしくは未置換のアルキル基である請求項1に記載のメチン系化合物。

【請求項6】基板上に請求項1～5のいずれか一項記載の化合物の少なくとも1種を含有する記録層を担持せしめたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】記録層中に1重項酸素クエンチャーを有することを特徴とする請求項6の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メチン系化合物及※

※びこれを含有する光記録媒体に関し、詳しくはレーザー光による情報記録、再生もしくは画像形成に有用なメチン系化合物及びこれを含有する光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、有機性色素の記録媒体、特に1回のみ記録可能なCD-R用色素としてフタロシアニン誘導体やインドレニン系シアニン色素等の色素が種々提案されている。しかし、フタロシアニン系色素は耐光性、耐保存性に優れたものの、一般的に使用されるポリカーボレートを侵さない溶媒等の制約から、溶剤に対する溶解度が余りなく、基盤上に溶剤に溶解した色素を塗布する際、所望の濃度を得られないという点があり、もう一つの色素であるシアニン色素では、ある程度の溶剤溶解性を有するものの、使用できる溶剤の種類も限定されており、更に、耐光性、耐保存性等に問題がある。

## 【0003】

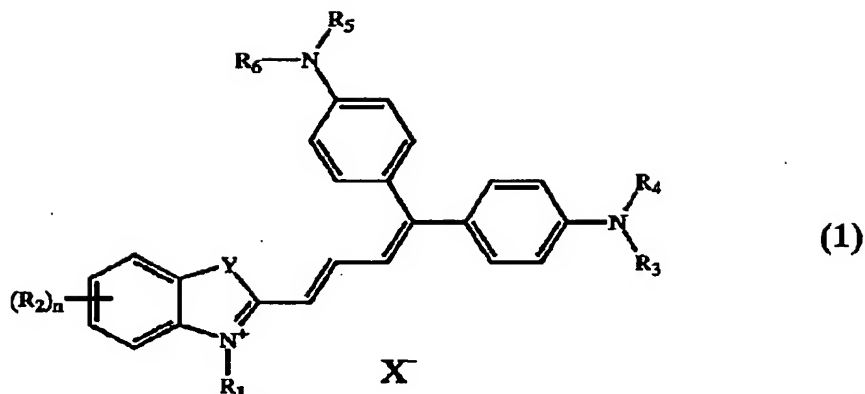
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は溶剤に対する溶解性に優れ、反射率が高く、保存性の良好な化合物、および該化合物を用いた光記録媒体を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意努力した結果、下記式(1)のような構造を有する溶剤溶解性良好なメチン系化合物を合成し、更にこのメチン系化合物を少なくとも1種、光記録媒体に含有せしめることにより、安定な光記録材料が製出できることを見だし本発明を完成させた。すなわち本発明は、(1)下記式(1)で表されるメチン系化合物

## 【0005】

## 【化2】



【0006】(式(1)において $R_1$ は置換もしくは未置換のアルキル基を表し、 $R_2$ はハロゲン原子、低級アルキル基、アルキルオキシ基、フェニル基もしくは隣接する基が連結し、芳香環を形成してもよく、 $n$ は0~2の整数を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ はそれぞれ独立に置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアリール基を表し、更に、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ が連結して環を形成してもよい。 $Y$ は酸素原子、 $-NR_7-$ 、硫黄原子、セレン原子、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=CH-$ を表し、 $R_7$ は置換もしくは未置換のアルキル基を表し、 $X$ はアニオンを表す(但し、 $R_1$ がスルホン酸アルキル基の時は $X$ は存在しない)、(2)  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ が同一の置換もしくは未置換のアルキル基である

(1)に記載のメチン系化合物、(3)  $Y$ が $-C(CH_3)_2-$ である(1)に記載のメチン系化合物、(4)  $R_1$ がC1~C6の置換もしくは未置換アルキル基である(1)に記載のメチン系化合物、(5)  $R_2$ が水素原子または塩素原子であり、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ がC1~C6の置換もしくは未置換のアルキル基である(1)に記載のメチン系化合物、(6)基板上に(1)~(5)記載の化合物の少なくとも1種を含有する記録層を担持せしめたことを特徴とする光記録媒体、(7)記録層中に1重項酸素クエンチャーを有することを特徴とする(6)の光記録媒体、に関する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ で表される未置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ドデシル基、オクタデシル基等のC1~C18アルキル基、好ましくはC1~C4のアルキル基があげられる。置換アルキル基の置換基としては、アルキルオキシ基、ハロゲン原子、アルキルオキシアルキルオキシ基、アリール基、水酸基等があげられ、具体的には、ヒドロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ベンジル基、テトラフロロプロピル基、トリフロロエチル

基、メトキシエチルオキシエチル基、メトキシプロピル基、ヒドロキシプロピル基、フルフリル基、アセチルオキシエチル基等のC1~C9の置換アルキル基があげられ、好ましくは、C1~C6の置換アルキル基があげられる。 $R_1$ における置換アルキル基としては、例えば3-スルホニルプロピル基、4-スルホニルブチル基等のスルホン酸アルキル基があげられる。 $R_2$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等があげられるが、塩素原子が好ましく、低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のC1~C4アルキル基があげられ、アルキルオキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等のC1~C4アルコキシ基があげられ、 $n$ は0もしくは1が好ましい。 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ における置換もしくは未置換のアルケニル基としては、アリル基、ブテニル基、シナミル基等のC3~C9アルケニル基があげられ、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基等のC6~C7アリール基があげられる。

【0008】 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ が連結して形成される環として好ましいものは、5員環、もしくは6員環である。具体的には、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環があげられる。 $Y$ として好ましいものは、酸素原子、硫黄原子、 $-CH=CH-$ 等があげられるが、溶解性から $-C(CH_3)_2-$ がより好ましい。 $X$ のアニオンとしては有機カルボン酸、有機スルホン酸等の有機酸アニオンとハロゲンイオン等の無機アニオン、遷移金属錯体アニオンがあげられ、有機酸アニオンとして具体的には、酢酸イオン、メタンスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ブチルトリフェニルホウ酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、4-ヒドロキシナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、乳酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリフロロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン、ステアリン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン等があげられ、遷移金属錯体アニオンとしてはベンゼンジチオール誘導体のNi錯体、ナフタレンジチ

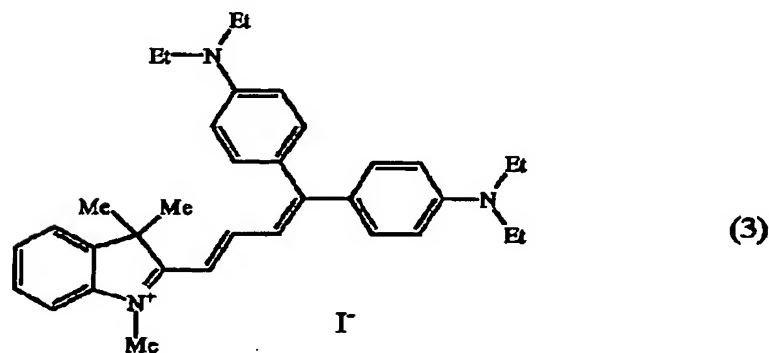
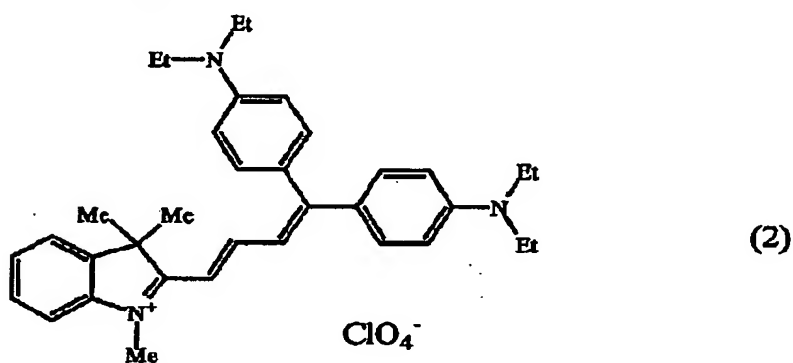
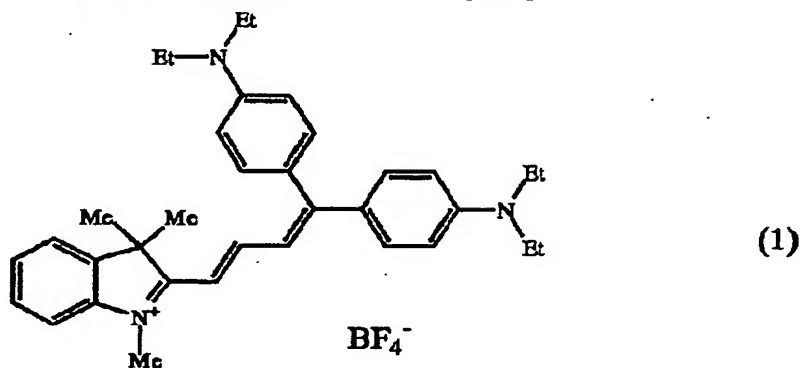
オール誘導体のNi錯体、エテンジチオール誘導体のNi錯体等があげられる。無機アニオンの具体例としては、塩素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、チオシアン酸イオン、ヨウ素イオン、6フッ化アンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、硝酸イオン、テトラフロロホウ酸イオン、ヘキサフロロリン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、チタン酸イオン、バナジン酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオン等があげられ、\*

\* 好ましいものとしては、テトラフロロホウ酸イオン、ヘキサフロロリン酸イオン、過塩素酸イオン等があげられる。

【0009】本発明の式(1)の化合物の具体例としては下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

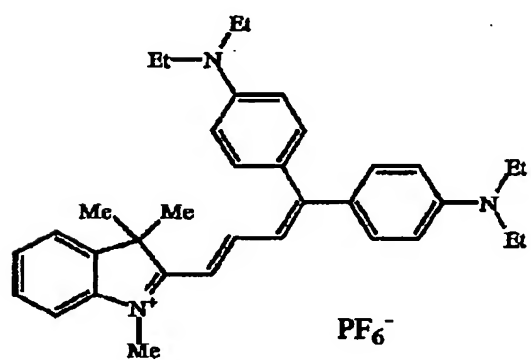
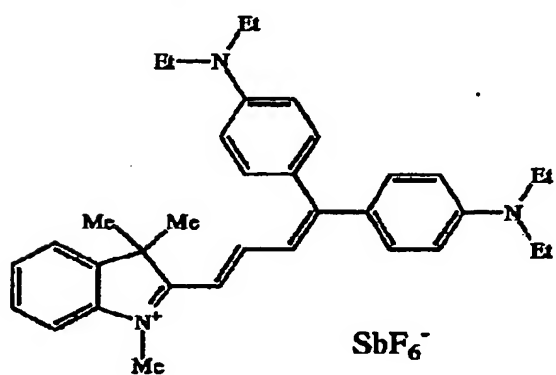
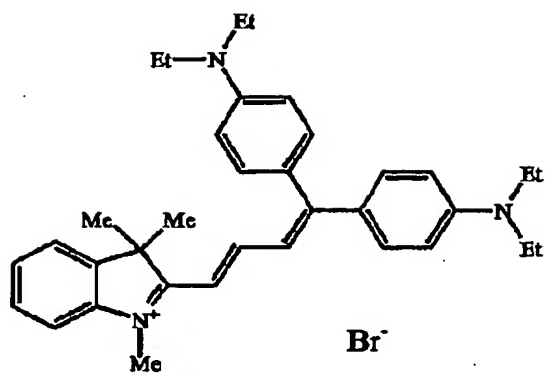
【0010】

【化3】



【0011】

【化4】



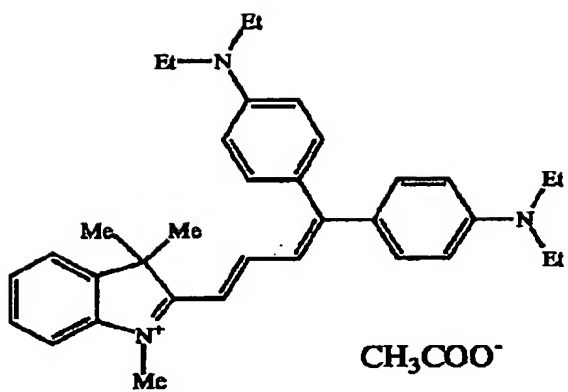
【0012】

【化5】

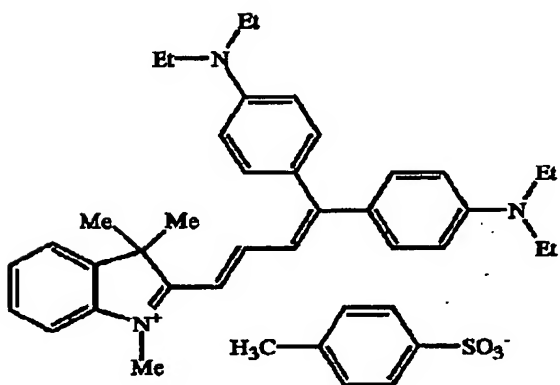
(6)

9

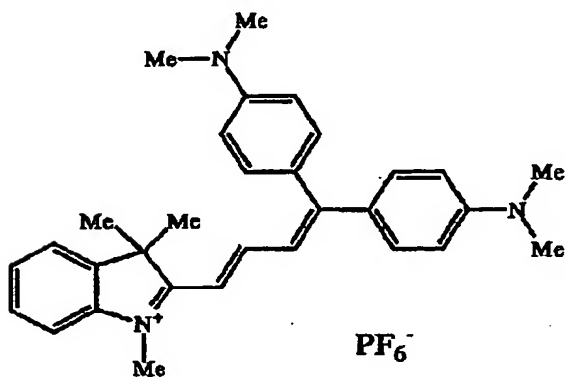
10



(7)



(8)



(9)

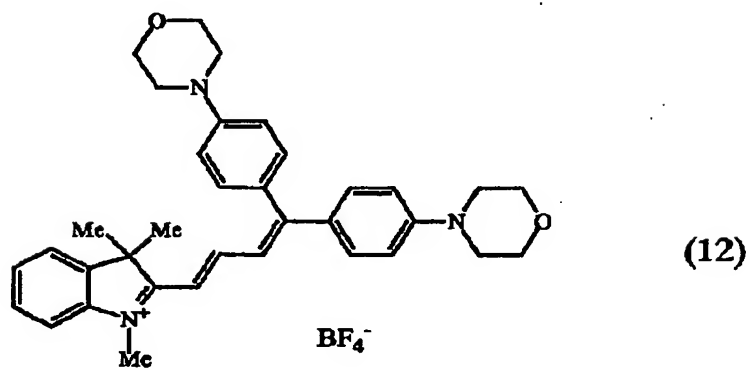
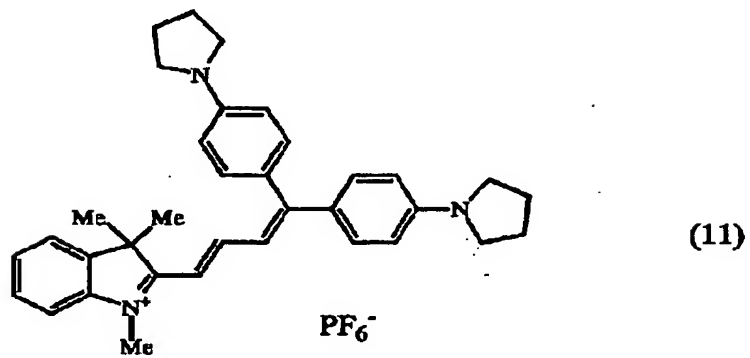
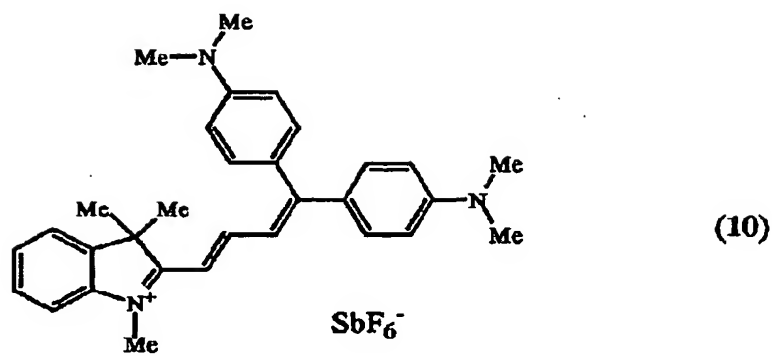
【0013】

【化6】

(7)

11

12



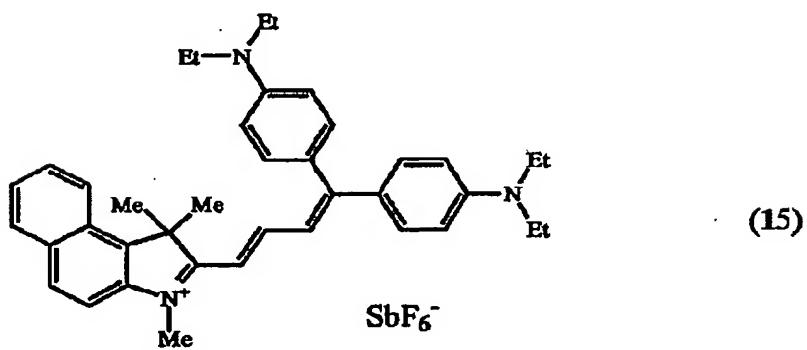
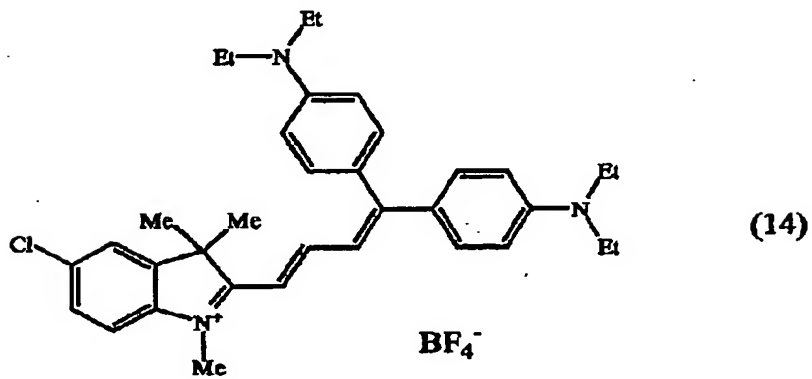
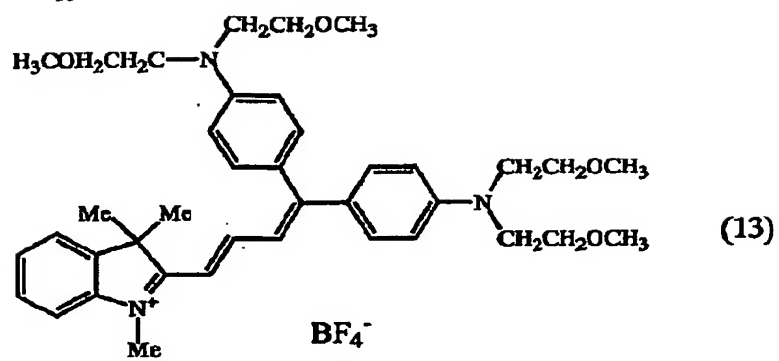
【0014】

【化7】



13

14

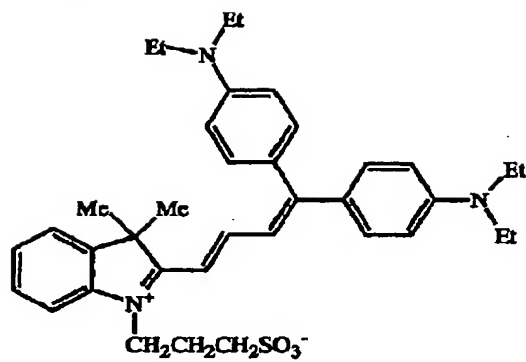


【0015】

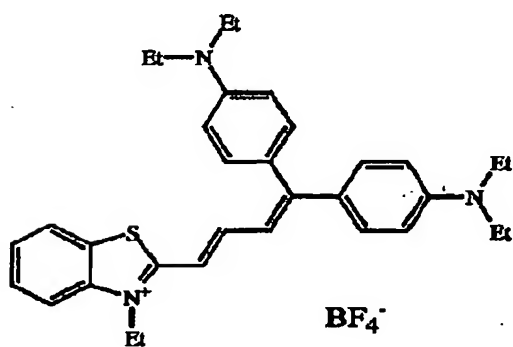
【化8】

15

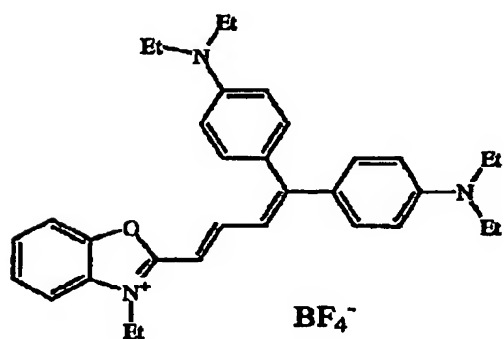
16



(16)



(17)



(18)

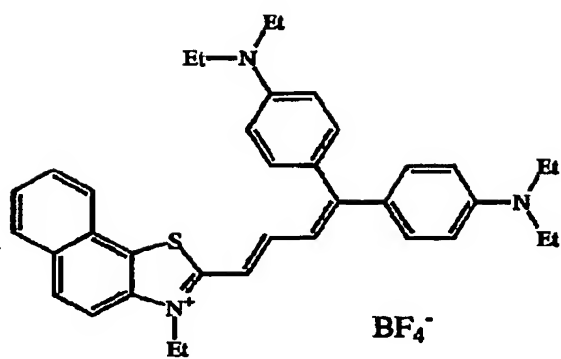
【0016】

【化9】

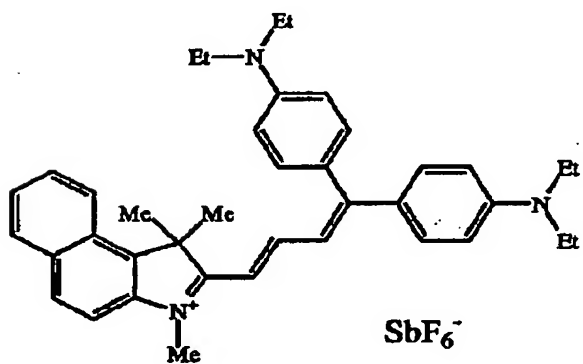
(10)

17

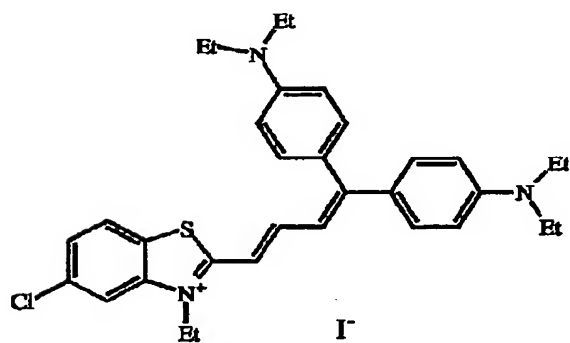
18



(19)



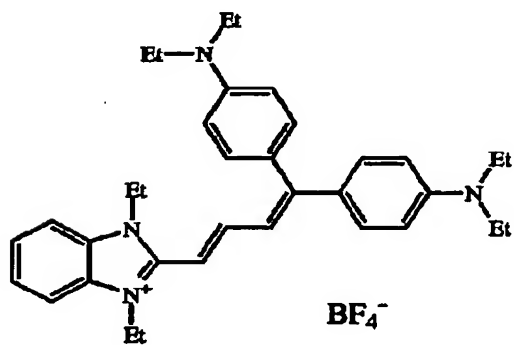
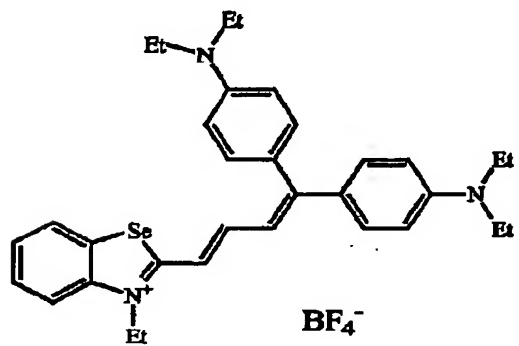
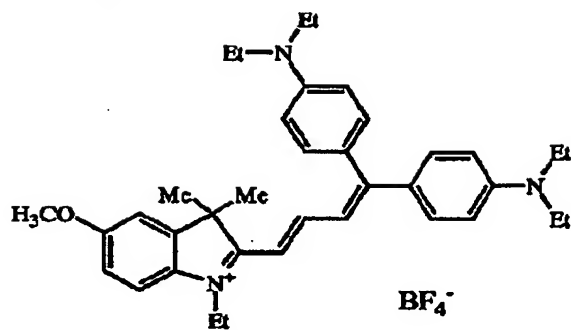
(20)



(21)

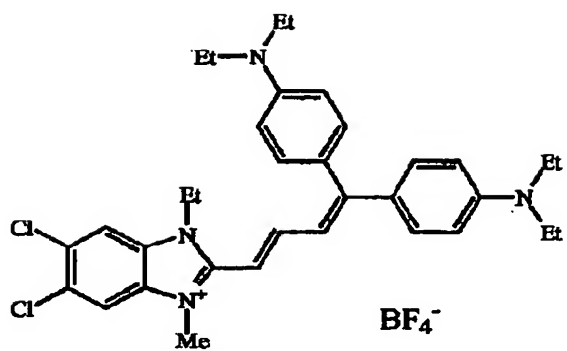
【0017】

【化10】

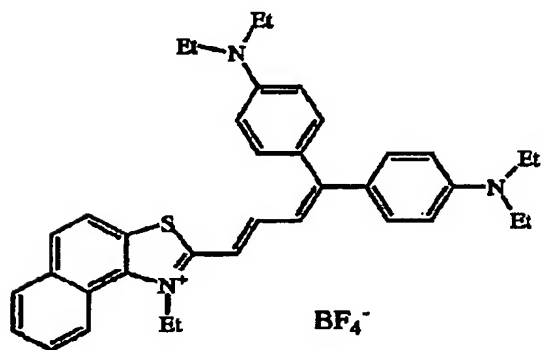


【0018】

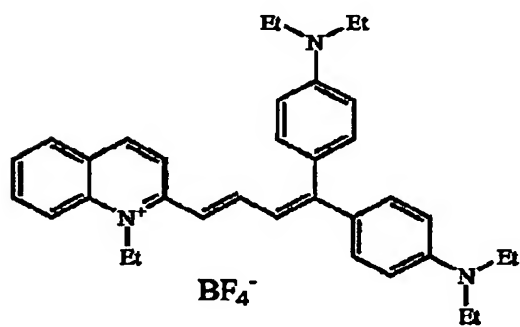
【化11】



(25)



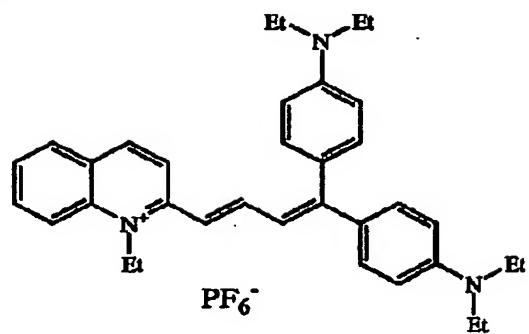
(26)



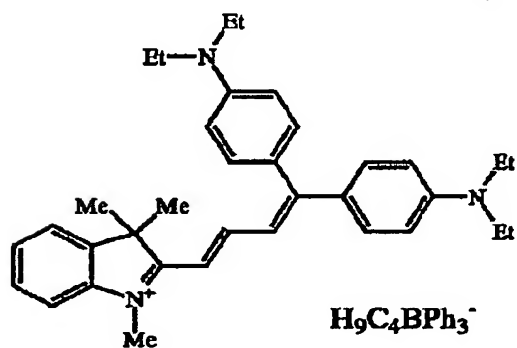
(27)

【0019】

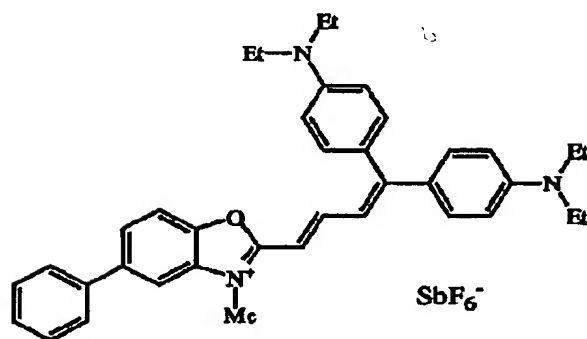
【化12】



(28)



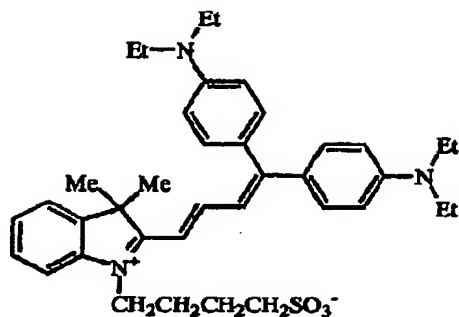
(29)



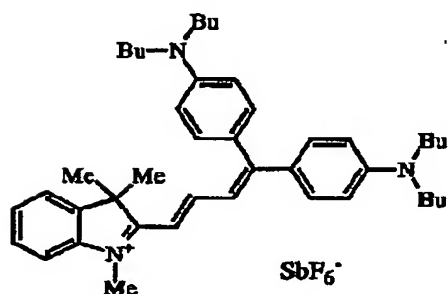
(30)

【0020】

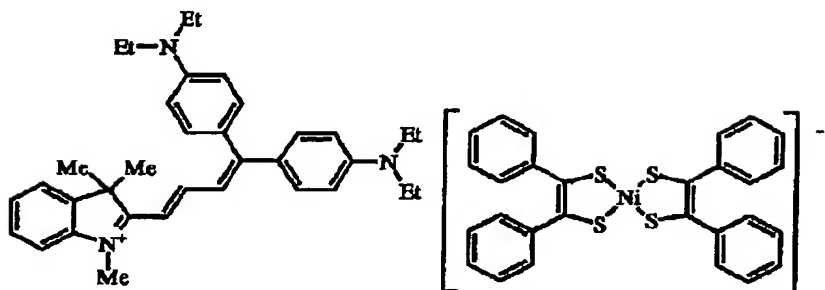
【化13】



(31)



(32)



(33)

【0021】本発明の一般式(1)で表される化合物は、下記式(2)で表されるトリベースアルデヒド誘導体と下記式(3)で表される1、1-ジフェニルエテン誘導体とを溶媒中、好ましくは酢酸中または無水酢酸中もしくは無水酢酸と酢酸の混合溶媒中等の酸性媒体中、0-80℃好ましくは5-30℃で縮合反応させることにより得られる。対イオンを交換する場合はその反応液に、対応する酸もしくはその塩を溶解可能な溶媒、好ま\*

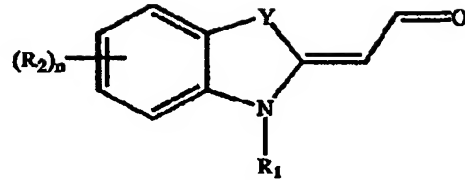
\*しくは無水酢酸もしくは酢酸に溶解して添加するか、一旦取り出した色素をアルコール、DMF、酢酸等の水に可溶性な溶媒もしくはそれらと水との混合溶媒中に溶解し、所望のアニオンの酸もしくは塩を添加して塩交換を行う方法により合成することが出来る。

【0022】

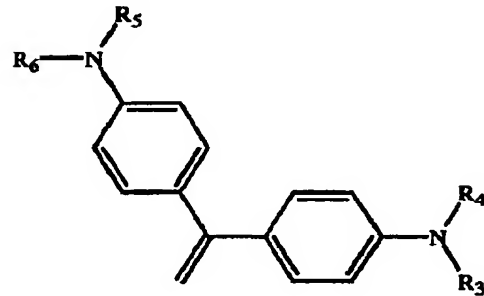
【化14】

27

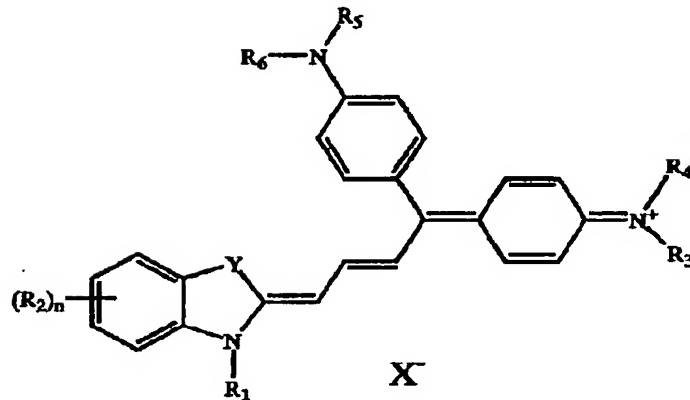
28



(2)



(3)



(4)

【0023】尚、本発明の一般式(1)で表される化合物は、共鳴を考慮すると、上記式(4)のようにも記述することが出来る。

【0024】本発明の記録媒体は基板とメチン系化合物を含有する記録層からなり、必要に応じ、反射層、表面コート層が設けられる。記録層中のメチン系化合物は単独で用いても、2種以上併用してもよく、また、本発明の色素以外の色素と併用して用いてもよい。本発明の色素以外の色素としては、例えばシアニン系色素、スクワリリウム系色素、インドアニリン系色素、フタロシアニン系色素、アゾ色素等があげられる。また、読み取り耐久性向上や耐光性向上のため種々の酸化防止剤や紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャーを併用してもよい。一重項酸素クエンチャーとしては一般的なニッケル錯体等の遷移金属錯体やアミニウム系もしくはジイミニウム系化合物(例えば日本化薬製 IRG-002、IRG-022、IRG-023等)があげられる、また、種々の樹脂を併用してもよい。本発明において、一般式(1)で示される化合物のカチオンと、クエンチャーのアニオンとの結合体を使用することもできる。クエンチャーは一般式(1)の化合物1モルに対して、一般的に0.01~10モル、好ましくは0.03~1.2モル必要により使用される。

【0025】基板としては既知の物を任意に使用することが出来る。例えば、ガラス、金属板もしくはプラスチックがあげられ、プラスチックとしてはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、非晶質ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等があげられる。基板の形状に付いては、ディスク状、カード状、シート状、ロールフィルム状等種々のものがあげられる。

【0026】ガラスまたはプラスチック基板には記録時のトラッキングを容易にするために案内溝を形成させてもよい。また、ガラスまたはプラスチック基板にはプラスチックバインダーまたは無機酸化物、無機硫化物等の下引層を設けてもよく、下引層は基板より熱伝導率の低いものが好ましい。

【0027】本発明における記録層は、例えば、一般式(1)で表されるメチン系化合物および必要に応じてクエンチャーを有機溶剤、例えば、テトラフロロプロパノール、ダイアセトンアルコール、メタノール、エタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジクロロエタン、ジクロロメタン、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、シクロヘキサノン、3-ヒドロキシー-3-メチル-2-ブタノン等に溶解し、



必要に応じて、適当なバインダーを加え、その溶液をスピンコーター等により基板上に塗布することにより得ることが出来る。その他の方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法もしくは基板を溶液中に漬けるディッピング法によっても得ることが出来る。

【0028】記録層の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ — $5\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.02\mu\text{m}$ — $3\mu\text{m}$ であり、反射読み出しの場合はより好ましくは読み出しに使用するレーザー波長の $1/4$ の奇数倍である。

【0029】本発明の光記録媒体には、必要により基板上に下引き層、記録層上に保護層、また、基板上もしくは記録層上に反射層を設けることが出来る。反射層を設ける場合は、反射層は蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法や金、銀、銅等の金属塩もしくは金属錯塩の還元による銀鏡反応を利用してもよい。

【0030】本発明の光記録媒体において情報の記録、あるいは画像の形成はレーザー、例えば、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、He—Cdレーザー、YAGレーザー、Arレーザー等の集光したスポット状の高エネルギービームを基板を通して、もしくは基板と反対側から記録層に照射することにより行われ、情報あるいは画像の読み出しは、低出力のレーザービームを照射することにより、ピット部とピットが形成されていない部分の反射光量もしくは透過光量の差を検出することにより行われる。

#### 【0031】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中、部は特に限定しない限り重量部

#### 実施例1

酢酸5部、無水酢酸2部の混合溶媒中にトリベースアルデヒド0.72部を添加し更に1、1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)エテン1.16部を加え、室温にて数分間攪はん後、無水酢酸5.39部中に冷却下注意\*

\*しながら、42%ホウフッ化水素酸0.75部を添加した溶液を加え、室温にて1夜攪はんする。その後水250部を添加し、室温にて4時間攪拌後濾過、60部の水で水洗し、乾燥することにより化合物例(1)の暗緑色結晶を得た( $\lambda_{\text{max}}659\text{nm}$ (アセトン)、mp.  $218\sim 220^\circ\text{C}$ )。この結晶を室温でジアセトンアルコールに5%添加、攪拌し、メンブランフィルタにて濾過を行ったが、フィルタ上に不溶解物は認められず、容易に5%溶液が得られた。上記と同様にして、対応するトリベースアルデヒド誘導体と1、1-ジフェニルエテン誘導体を反応させることにより、また対応するアニオン生成化合物を添加することにより化合物例(2)～(33)を合成できる。

#### 【0032】実施例2 (記録媒体例)

実施例1で得られた化合物例(1)0.2部をジアセトンアルコール10部に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のフィルタを通して塗布液を得た。この溶液5mlをグループ付5インチポリカーボネート樹脂基板上にピペットにて滴下し、スピンコーターにて塗布し、 $50^\circ\text{C}$ にて5分間乾燥し、記録層を形成した。塗布膜の最大吸収波長は $689\text{nm}$ であった。反射率は79%( $780\text{nm}$ )であった。得られた塗布膜に中心波長 $830\text{nm}$ の半導体レーザー光を出力6mWで照射したところ輪郭の明瞭なビットが形成された。更に、この塗布基板を $1.3\text{m/s}$ で回転させながら、中心波長 $780\text{nm}$ レーザービーム径 $1.6\mu\text{m}$ の半導体レーザー光で記録周波数720KHzで照射したところ、出力8mWでC/N比51dbを得た。この塗布膜の保存安定性は $60^\circ\text{C}\times 80\%\text{RH}$ の条件下で25日以上良好であった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明のメチン系化合物は、有機溶剤に対する溶解性が高く、コーティングにより容易に色素膜を得ることが出来る。更に、反射率が高く、保存安定性が良好であることが特徴であり、光記録媒体用色素として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 D 235/14  
263/56  
277/64  
293/12  
G 1 1 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

8721-5D

5 1 6

F I

C 0 7 D 263/56  
277/64  
293/12  
G 1 1 B 7/24  
B 4 1 M 5/26

技術表示箇所

5 1 6

Y